

## UA 38454 A

(51) IPC<sup>7</sup> C01G23/02

(54) METHOD OF PRODUCING MIXED CRYSTALS OF TITANIUM AND ALUMINIUM TRICHLORIDES

(21) 2000073995

(22) 06.07.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Bul. No 4, 2001

(72) Vera M. Zavadovska et al.

(73) The State Scientific and Research Titanium Institute, the Zaporozhsky State Titanium-Magnesium Combine

(57) Method of producing mixed crystals of titanium and aluminium trichlorides, said method including preliminary mixing titanium tetrachloride with ground aluminium, adding titanium tetrachloride for an excess thereof, and subsequently reducing the titanium tetrachloride in the presence of free halogen and/or aluminium chloride with distillation of products which are evaporated, **characterized** in that the titanium tetrachloride is reduced with an aluminium powder having a water covering power of 7000-9000 cm<sup>2</sup>/g in an inert gas atmosphere.



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 38454

(13) A

(51) 7 C01G23/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ ТРИХЛОРИДІВ ТИТАНУ ТА АЛЮМІНІЮ

(21) 2000073995

(22) 06.07.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Завадовська Віра Миколаївна, Дрожжев Володимир Іванович, Матасєв Ігор Володимирович, Кравцов Анатолій Іванович, Шкурін Борис Миколайович, Сидоренко Сергій Андрійович, Мішенєв Сергій Васильович, Гуров Валерій Петрович, Степаніщева Діна Фатихівна

(73) Державний науково-дослідний та проектний інститут титану, Запорізький державний титано-

магнієвий комбінат

(57) Спосіб одержання змішаних кристалів трихлоридів титану та алюмінію, який включає попереднє змішування тетрахлориду титану з подрібненим алюмінієм, додавання тетрахлориду титану до його надлишку та наступне його відновлення у присутності вільного галогену та/або хлориду алюмінію з відгонкою продуктів, що випаровуються, який відрізняється тим, що відновлюють тетрахлорид титану алюмінієвою пудрою з покривальною здатністю на воді 7000-9000 см<sup>2</sup>/г в середовищі інертного газу.

Винахід стосується способу одержання нижчих хлоридів титану та може бути використаний у металургії титану для очистки тетрахлориду титану, а також у хімії полімерних сполучень.

Відомий "Спосіб одержання нижчих хлоридів титану" шляхом хлорування тетрахлориду титану хлоро-повітряною сумішшю у присутності порошкоподібного алюмінію при температурі 130-140°C, а.с. СРСР № 662501 від 06.07.75 р., С01G 23/02. Проте даний спосіб характеризується низькою реакційною здатністю продукту, що одержують, при подальшому його використанні в якості реагенту в хімічній очистці тетрахлориду титану та низьким коефіцієнтом використання алюмінію - близько 50%.

Найбільш близьким технічним рішенням, прийнятим як прототип, є "Спосіб одержання нижчих хлоридів титану" за а.с. СРСР № 255577 від 04.09.68, С22В 34/12, відповідно до якого тетрахлорид титану, узятий з надлишком, відновлюють подрібненим металевим відновником у присутності хлориду алюмінію. Як подрібнений металевий відновник застосовують алюмінієву пудру марки ПАК-3, що характеризується покривальною здатністю на воді 6000 см<sup>2</sup>/г. Суміш реагентів, що складається з тетрахлориду титану, розчину хлориду алюмінію в тетрахлориді титану та алюмінієвої пудри, хлорують. Відбувається довільне нагрівання суміші реагентів до кипіння та відганання тетрахлориду титану і хлориду алюмінію, що випаровуються.

Аналіз способу показав, що продуктом відновлення є однофазна змішана сіль трихлориду титану та алюмінію.

Проте за даною технологією виходять кристали з низькою реакційною здібністю, що виявляється при подальшому їх використанні у хімічній очистці тетрахлориду титану від домішок.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення реакційної здібності змішаних кристалів за рахунок інтенсифікації процесу їх одержання.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі одержання змішаних кристалів трихлориду титану та алюмінію, що включає змішування тетрахлориду титану з подрібненим алюмінієм, додавання тетрахлориду титану до його надлишку та наступне його відновлення у присутності вільного галогену та/або хлориду алюмінію з відгананням продуктів, що випаровуються, тетрахлорид титану відновлюють алюмінієвою пудрою з покривальною здатністю на воді, що дорівнює 7000-9000 см<sup>2</sup>/г, в інертному газовому середовищі.

Відновлення тетрахлориду титану алюмінієвою пудрою з покривальною здатністю на воді 7000-9000 см<sup>2</sup>/г при середній швидкості процесу, яка є однаковою для пудри з будь-якою покривальною здатністю, в початковий момент проходить із різким стрибком тиску в апараті, інтенсивним виділенням тепла, миттєвим досягненням максимальної температури процесу, що вказує на дуже високу швидкість реакції. Якраз у цей період відганяється основна маса тетрахлориду титану та хлориду алюмінію, що випаровується. Усе це характеризує високу інтенсивність процесу та, як виявилось, призводить до підвищення реакційної здібності змішаної солі, що одержують. Застосу-

(19) UA (11) 38454 (13) A

вання інертного середовища дозволяє максимально підвищити й реакційну здібність.

Відновлення тетрахлориду титану алюмінієвою пудрою з покривальною здатністю на воді менше  $7000 \text{ см}^2/\text{г}$  призводить до зниження інтенсивності відновлення в початковий момент, кількість тетрахлориду титану, що відганяється, значно зменшується, частки алюмінію укриваються кристалами змішаної солі та не реагують до кінця.

При відновленні тетрахлориду титану алюмінієвою пудрою з покривальною здатністю на воді більшою  $9000 \text{ см}^2/\text{г}$  початкова стадія відновлення проходить настільки бурхливо, що випаровується уся маса тетрахлориду титану, що призводить до спікання змішаної солі, в реакторі підвищується тиск аж до викидання суміші з апарату. Одержаний спечений продукт має дуже низьку реакційну здатність. Поставлена задача не досягається.

Спосіб, що пропонується, здійснюється таким чином.

Алюмінієву пудру з покривальною здібністю на воді  $7000\text{--}9000 \text{ см}^2/\text{г}$  і тетрахлорид титану змішують у співвідношенні 1:(20÷40) та переводять у реактор.

Потім у реактор додають чистий тетрахлорид титану, а також тетрахлорид титану, що випарився та сконденсувався в попередньому процесі, та містять хлорид алюмінію. Загальна кількість тетрахлориду титану складає  $75\text{--}95 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  алюмінієвої пудри. В реактор подають хлор-азотну суміш до моменту початку відновлення тетрахлориду титану, який визначається за різким підвищенням тиску та температури у реакторі, після чого подача хлору припиняється. Тетрахлорид титану та хлорид алюмінію, що випаровуються, відганяють у окрему ємність і використовують у наступному процесі. Процес відновлення проходить і закінчується довільно.

Реакційну здатність змішаної солі оцінюють по витратам змішаної солі на очистку технічного тетрахлориду титану від домішок. З підвищенням реакційної здібності витрати солі на очистку зменшуються.

#### Приклад 1.

В окремій ємності готували суспензію алюмінієвої пудри в тетрахлориді титану:  $190 \text{ кг}$  тетрахлориду титану змішували з  $9 \text{ кг}$  алюмінієвої пудри, покривальна здатність якої  $7000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

У реактор заливали сконденсовану у попередньому процесі суміш тетрахлориду титану та хлориду алюмінію, суспензію та очищений тетрахлорид титану. Загальна вага матеріалів, що завантажуються,  $750 \text{ кг}$ . Хлор і азот змішували та подавали у реактор. Взаємодія алюмінієвої пудри з хлором проходила з виділенням тепла, реакційна суміш розігрілася до температури  $80^\circ\text{C}$ . Потім у реакторі різко підвищився тиск і температура різко піднялася до  $136^\circ\text{C}$ , відіналося  $190 \text{ кг}$  суміші тетрахлориду титану з хлоридом алюмінію. Процес закінчився, коли температура в реакторі почала знижуватися. В результаті одержано  $620 \text{ кг}$  пульпи змішаної солі трихлоридів титану та алюмінію в тетрахлориді титану, яку направили на очистку технічного тетрахлориду титану від домішок.

Реакційну здібність оцінювали за витратами змішаної солі на очистку технічного тетрахлориду

титану від домішок, при цьому очищено  $9000 \text{ кг}$  технічного тетрахлориду. Витрата змішаної солі у перерахуванні на металевий алюміній склала  $0,56 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  суми домішок у тетрахлориді титану. Коефіцієнт використання алюмінію складає  $97,99\%$ .

#### Приклад 2.

Змішану сіль одержали як у прикладі 1. Суспензію приготували з  $192 \text{ кг}$  тетрахлориду титану та  $9 \text{ кг}$  алюмінієвої пудри, покривальна здібність якої на воді  $9000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

У процесі одержання змішаної солі відігнано  $155 \text{ кг}$  суміші тетрахлориду титану з хлоридом алюмінію та одержано  $605 \text{ кг}$  пульпи змішаної солі в тетрахлориді титану. Цю пульпу використали для очистки  $9300 \text{ кг}$  технічного тетрахлориду титану. Витрата змішаної солі на очистку у перерахуванні на металевий алюміній склала  $0,54 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  суми домішок в тетрахлориді титану.

Коефіцієнт використання алюмінію складає  $98,87\%$ .

#### Приклад 3.

Одержання змішаної солі проведене, як у прикладі 1. Суспензію приготували з  $190 \text{ кг}$  тетрахлориду титану та  $9 \text{ кг}$  алюмінієвої пудри, покривальна здібність якої на воді  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$ . В процесі одержання змішаної солі відігнано  $30 \text{ кг}$  суміші тетрахлориду титану з хлоридом алюмінію та одержано  $730 \text{ кг}$  пульпи змішаної солі в тетрахлориді титану. За допомогою цієї пульпи очищено  $6900 \text{ кг}$  технічного тетрахлориду титану. Витрата змішаної солі на очистку в перерахуванні на металевий алюміній склала  $0,73 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  суми домішок у тетрахлориді титану. Коефіцієнт використання алюмінію складає  $95\%$ .

#### Приклад 4.

Одержання змішаної солі проведене як у прикладі 1. Суспензію приготували з  $191 \text{ кг}$  тетрахлориду титану та  $9 \text{ кг}$  алюмінієвої пудри, покривальна здібність якої на воді  $9560 \text{ см}^2/\text{г}$ .

При проведенні процесу відновлення різко підвищився тиск і температура, реакційну суміш викинуло з реактору. У результаті одержали не пульпу, а спечений продукт, який роздрібнювали ручним способом і заливали тетрахлоридом титану та потім використали для очистки технічного тетрахлориду. При цьому очистили  $500 \text{ кг}$  технічного тетрахлориду титану. Витрата на очистку склала  $10 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  суми домішок у тетрахлориді титану.

#### Приклад 5 (за прототипом).

Одержання змішаної солі проведене як у прикладі 3 без подавання азоту в реактор. При цьому відігнано  $28 \text{ кг}$  сумішки тетрахлориду титану з хлоридом алюмінію та одержано  $932 \text{ кг}$  пульпи змішаної солі в тетрахлориді титану. За допомогою цієї пульпи очищено  $6600 \text{ кг}$  технічного тетрахлориду титану. Витрата змішаної солі на очистку при перерахуванні на металевий алюміній складає  $0,76 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  суми домішок у тетрахлориді титану.

Коефіцієнт використання алюмінію складає  $94,43\%$ .

Результати дослідів систематизовані в таблиці.

Таблиця

№№ дослідів	Покривальна здібність алюмінієвої пудри на воді, см <sup>2</sup> /г	Середовище в реакторі	Витрата змішаної солі на очистку в перерахуванні на металевий алюміній, кг/кг суми домішок	Коефіцієнт використання алюмінію, %
1.	7000	азот	0,56	97,99
2.	9000	азот	0,54	98,87
3.	6000	азот	0,73	95,00
4.	9560	азот	Процес іде з викидом продуктів реакції	-
5.	9000	повітря	0,76	94,43

Таким чином використання способу, що пропонується, дозволяє значно підвищити реакційну здатність змішаної солі, тому що, як видно з таблиці, витрата змішаної солі на очистку тетрахло-

риду титану знижується в 1,4 рази, порівняно з прототипом. Крім того, додатково підвищується коефіцієнт використання алюмінію до 98-99%.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22